

ATTN: BOX MISSING PARTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

SAH
#S
10-14-99

In re Patent Application of

Kaname MIWA, Katsuhiko HORII and Hideaki YAGI

Serial No.: 09/313,184

Filed: May 18, 1999

For: SENSOR ELEMENT AND GAS SENSOR




SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is one (1) certified copy of the priority document on which a claim to priority is made under 35 USC 119. The Office is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document(s).

Respectfully submitted,


Waddell A. Biggart
Registration No. 24,861

SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3202
Tel: (202) 293-7060
WAB:tnj

Date: August 11, 1999

No: Hei 10-153612 (Japanese)

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 5月18日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第153612号

出 願 人
Applicant(s):

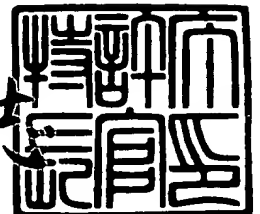
日本特殊陶業株式会社



1998年12月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平10-3099049

【書類名】 特許願

【整理番号】 110879

【提出日】 平成10年 5月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/41

【発明の名称】 平面型限界電流式センサ

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 三輪 要

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 堀井 克彦

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

 【氏名】 八木 秀明

【特許出願人】

 【識別番号】 000004547

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

 【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

 【代表者】 金川 重信

【代理人】

 【識別番号】 100095795

 【住所又は居所】 名古屋市中区上前津 2 丁目 1 番 2 7 号 堀井ビル 4 階

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 田下 明人

【代理人】

【識別番号】 100098567

【住所又は居所】 名古屋市中区上前津 2 丁目 1 番 2 7 号 堀井ビル 4 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 壯祐

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9206466

【包括委任状番号】 9106429

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平面型限界電流式センサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設してなる平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを異ならしめたことを特徴とする平面型限界電流式センサ。

【請求項 2】 前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを倍以上異ならしめたことを特徴とする請求項 1 の平面型限界電流式センサ。

【請求項 3】 固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、前記陰電極－陽電極間に電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを 2 : 1 ~ 5 : 1 の範囲に設定したことを特徴とする平面型限界電流式センサ。

【請求項 4】 固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、前記陰電極－陽電極間に電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを 1 : 2 ~ 1 : 5 の範囲に設定したことを特徴とする平面型限界電流式センサ。

【請求項 5】 前記陰電極－陽電極間に 0.2 V 以上 1.1 V 未満の電位を印加したことを特徴とする請求項 3 又は 4 の平面型限界電流式センサ。

【請求項 6】 固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、前記陰電極－陽電極間に電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを 1 : 2 ~ 1 : 5 の範囲に設定したことを特徴とする平面型限界電流式センサ。

【請求項 7】 固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、前記陰電極－陽電極間に電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式セン

サにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを 2 : 1 ~ 5 : 1 の範囲に設定したことを特徴とする平面型限界電流式センサ。

【請求項 8】 前記陰電極－陽電極間に 1.1 V 以上 2.5 V 未満の電位を印加したことを特徴とする請求項 6 又は 7 の平面型限界電流式センサ。

【請求項 9】 前記固体電解質基板は、ジルコニアからなることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の平面型限界電流式センサ。

【請求項 10】 前記陰電極及び前記陽電極の少なくとも一方を埋設したことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の平面型限界電流式センサ。

【請求項 11】 前記陰電極及び前記陽電極が多孔質白金からなることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の平面型限界電流式センサ。

【請求項 12】 酸素イオン伝導量を電氣的に制御可能なセラミック体と、前記セラミック体が面するように設けられた含酸素ガス成分を含有する被測定ガスが流入する第 1 測定室と、

前記第 1 測定室と連通する第 2 測定室と、

固体電解質基板の同一面上に一对の電極を配設し、一方の電極が前記第 2 測定室に面するように配設した酸素イオンポンプセルと、からなる含酸素ガス成分センサであって、

前記一对の電極の面積を異ならしめたことを特徴とする含酸素ガス成分センサ。

【請求項 13】 前記一对の電極の面積を倍以上異ならしめたことを特徴とする請求項 12 の含酸素ガス成分センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、酸素 (O_2)、炭酸ガス (CO_2 、 CO)、水 (H_2O)、炭化水素 (CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等)、窒素酸化物 (NO_X)、硫黄酸化物 (SO_X) 等のガスを測定、検出するためのガスセンサに関し、特に、固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、かつ陰電極への気体拡散制限によ

って被測定気体中の前記ガスの濃度を測定するための平面型限界電流式センサ及び含酸素ガス成分センサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

気体中の酸素濃度を測定するための酸素センサとしては、図12(A)に断面構造を示すように、酸素イオン導電性の固体電解質基板122の表面及び裏面に白金等の多孔質からなる厚膜状又は薄膜状の一对の電極132、134を設け、両電極管に電圧を印加して電流値に基づき酸素濃度を測定する構成が知られている。この構成では、微小径の酸素拡散孔234Cを備える筐体124にて陰極となる電極132を覆い、この酸素拡散孔により酸素の拡散を制限することで、酸素濃度に比例した電流値を得ている。かかる酸素センサは、固体電解質基板を活性化させる500°C〜600°Cまで加熱するために、ヒータを取り付ける必要があるが、この固体電解質基板の両面に電極を配設する構成では、ヒータを取り付け難いという課題がある。

【0003】

このため、図12(B)に示すように固体電解質基板122の同一面上に陰電極134と陽電極132とを配置する平面型限界電流式センサが用いられている。この平面型限界電流式センサは、一方の面に両電極132、134を配設してあるため、固体電解質基板122の裏面にヒータを配置し易いという利点がある。この平面型限界電流式センサの構成については、本出願人による特開平2-147853号に詳細に述べられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

図12(C)は、図12(B)に示す平面型限界電流式センサのC矢視図、即ち、側面図である。平面型限界電流式センサは、上述したように固体電解質基板122の同一面上に陰電極134と陽電極132とを配置するため、図12(A)に示す構成の限界電流式センサと比較して、両電極の面積が約半分になり、センサの外寸が同一である場合には、素子抵抗が高くなり、測定精度が劣るという問題があった。

【0005】

本発明は、上述した課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、測定精度を向上させた平面型限界電流式センサを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、上記目的を達成するため、固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設してなる平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを異ならしめたことを技術的特徴とする。

【0007】

また、請求項2の発明は、請求項1において、前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを倍以上異ならしめたことを技術的特徴とする。

【0008】

更に、請求項3の発明は、固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、前記陰電極－陽電極間に電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを2：1～5：1の範囲に設定したことを技術的特徴とする。

【0009】

更に、請求項4の発明は、固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、前記陰電極－陽電極間に電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを1：2～1：5の範囲に設定したことを技術的特徴とする。

【0010】

請求項5の発明は、請求項3又は4において、前記陰電極－陽電極間に0.2V以上1.1V未満の電位を印加したことを特徴とする。

【0011】

更に、請求項 6 の発明は、固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、前記陰電極－陽電極間に電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを 1 : 2 ～ 1 : 5 の範囲に設定したことを技術的特徴とする。

【0012】

更に、請求項 7 の発明は、固体電解質基板の同一面上に陰電極と陽電極とを配設し、前記陰電極－陽電極間に電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、

前記陰電極の面積と前記陽電極の面積とを 2 : 1 ～ 5 : 1 の範囲に設定したことを技術的特徴とする。

【0013】

請求項 8 の発明は、請求項 6 又は 7 において、前記陰電極－陽電極間に 1. 1 V 以上 2. 5 V 未満の電位を印加したことを技術的特徴とする。

【0014】

また、請求項 9 の発明は、請求項 1 ～ 8 において、前記固体電解質基板は、ジルコニアからなることを技術的特徴とする。

【0015】

請求項 10 の発明は、請求項 1 ～ 9 において、前記陰電極及び前記陽電極の少なくとも一方を埋設したことを技術的特徴とする。

【0016】

請求項 11 の発明は、請求項 1 ～ 10 において、前記陰電極及び前記陽電極が多孔質白金からなることを技術的特徴とする。

【0017】

請求項 12 の含酸素ガス成分センサは、酸素イオン伝導量を電氣的に制御可能なセラミック体と、前記セラミック体が面するように設けられた含酸素ガス成分を含有する被測定ガスが流入する第 1 測定室と、

前記第 1 測定室と連通する第 2 測定室と、

固体電解質基板の同一面上に一对の電極を配設し、一方の電極が前記第 2 測定

室に面するように配設した酸素イオンポンプセルと、からなる含酸素ガス成分センサであって、

前記一对の電極の面積を異ならしめたことを技術的特徴とする。

【0018】

請求項13は、請求項12において、前記一对の電極の面積を倍以上異ならしめたことを技術的特徴とする。

【0019】

本発明者は、平面型限界電流式センサにおいて、陰電極と陽電極とが同様に動作し得ないのではないかとの着想を得た。平面型限界電流式センサは、固体電解質基板と多孔質陰電極との界面にて、酸素がイオンとして取り込まれ固体電解質基板内をイオンとして伝導し、固体電解質基板と多孔質陽電極との界面にて、酸素イオンが酸素として放出するポンピングサイクルを繰り返す。ここで、固体電解質基板と多孔質陰電極との界面で酸素がイオンとして取り込まれる反応の発生し易さと、固体電解質基板と多孔質陽電極にてイオンから酸素として放出される反応の発生し易さとに差があるのではないかとの着想を持った。即ち、図12(C)に示すように従来技術の平面型限界電流式センサにおいては、陰電極と陽電極との面積を等しくしてあるため、陰電極或いは陽電極のいずれか反応の起こり難い方が、イオン伝導を律速し、素子抵抗を高めているのではないかとの発想を持ち、実験を行い、陰電極と陽電極との適正な面積比を求めた。

【0020】

請求項1の構成では、陰電極の面積と陽電極の面積とを異ならしめた。これにより、平面型限界電流式センサの素子抵抗を下げ、測定精度を向上させることができる。

【0021】

請求項2の構成では、陰電極の面積と陽電極の面積とを倍以上異ならしめた。これにより、平面型限界電流式センサの素子抵抗を下げ、測定精度を向上させることができる。

【0022】

請求項3、5の構成では、陰電極－陽電極間に0.2V以上1.1V未満の電

位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、陰電極の面積と陽電極の面積とを2:1～5:1の範囲にしたため、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合と比較して、素子抵抗を94%～86%まで低下させることができる。このため、平面型限界電流式センサの測定精度を向上させることが可能となる。

【0023】

請求項4、5の構成では、陰電極－陽電極間に0.2V以上1.1V未満の電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、陰電極の面積と陽電極の面積とを1:2～1:5の範囲にしたため、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合と比較して、素子抵抗を74%～73%まで低下させることができる。このため、平面型限界電流式センサの測定精度を向上させることが可能となる。

【0024】

請求項6、8の構成では、陰電極－陽電極間に1.1V以上2.5V未満の電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、陰電極の面積と陽電極の面積とを1:2～1:5の範囲にしたため、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合と比較して、素子抵抗を90%～82%まで低下させることができる。このため、平面型限界電流式センサの測定精度を向上させることが可能となる。

【0025】

請求項7、8の構成では、陰電極－陽電極間に1.1V以上2.5V未満の電位を印加してガス濃度を測定する平面型限界電流式センサにおいて、陰電極の面積と陽電極の面積とを2:1～5:1の範囲にしたため、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合と比較して、素子抵抗を81%～63%まで低下させることができる。このため、平面型限界電流式センサの測定精度を向上させることが可能となる。

【0026】

請求項12の構成では、酸素イオンポンプセルの電極の面積を異ならしめた。これにより、素子抵抗を下げ、測定精度を向上させることができる。

【0027】

請求項13の構成では、酸素イオンポンプセルの電極の面積を倍以上異ならしめた。これにより、素子抵抗を下げ、測定精度を向上させることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の第1実施形態に係る平面型限界電流式センサについて図を参照して説明する。

図1は本発明の構成を酸素センサに適用した第1実施形態の平面型限界電流式センサ10を示し、図2(A)は、図1中に示す平面型限界電流式センサのA-A断面図であり、図2(B)は、図1の平面型限界電流式センサ10のD矢印(表面)側から見た側面図である。該平面型限界電流式センサ10は、酸素濃度の測定を行うセンサ素子20と、該センサ素子を500～600℃まで加熱するセラミックヒータ40とをガラスによって接続したものである。該平面型限界電流式センサ10は、厚さ0.3mm、幅5mm、高さ23mmに形成されている。

【0029】

センサ素子20は、図2(A)に示すように酸素イオンの良伝導質であるジルコニアから成る固体電解質基板22、24と、多孔質白金からなる陽電極32aと、該陽電極32aに電流を供給するためのリード部32b(図1参照)と、白金線36に接続される接続電極34fと、多孔質白金からなる陰電極34aと、該陰電極34aに電流を供給するためのリード部34bと、白金線38に接続される接続電極32fと、上記リード部から側方に延在し外気を導入するための気体拡散部34cと、陽電極32aからの酸素を外気へ放出するための気体出口孔26とから形成されている。該陰電極34a及び陽電極32aは、厚さ約20μmに形成されている。

【0030】

本実施形態では、多孔質白金からなる気体拡散部34cをリード部34bからセンサ素子20の外部まで延在させ、陰電極34aへの酸素の供給を行っているが、多孔質白金ではなく、例えば、小孔を形成して、陰電極34aへ酸素を供給させることも可能である。

【0031】

図3は、図1に示す平面型限界電流式センサ10をB矢印（裏面）側から見た側面図であり、図中でセラミックヒータ40の一部を破断して示してある。当該図3及び図2（A）に示すように、セラミックヒータ40はセンサ素子20と同じ外寸に形成されたアルミナ板42とアルミナ板44との間に、線幅が狭く略M字形に形成されたヒータ電極（発熱部）46aと、線幅が広く形成されたヒータ電極（リード部）46b、46cと、白金線56、58が接続されるヒータ接続電極46d、46eとが配設されてなる。セラミックヒータ40は、該白金線56、58を介して電流が流されると、細線のヒータ電極（発熱部）46aが発熱し、図1を参照して上述した陰電極34a及び陽電極32aの配設されているセンサ素子20の先端部を550℃程度まで加熱する。

【0032】

引き続き、平面型限界電流式センサ10の作動原理を、センサ素子の印加電圧－電流の関係を示す図4のグラフを参照して説明する。

平面型限界電流式センサ10を一定の酸素濃度の雰囲気下に配置し、セラミックヒータに通電し、センサ素子20（固体電解質基板22）をイオン伝導温度（活性温度：約500～600℃）まで加熱し、白金線36、38を介して陰電極34a及び陽電極32aに電圧を印加すると、陰電極34aと固体電解質基板22との界面において、気体拡散部34cを介して導入された酸素分子に電荷が与えられ、イオン化して固体電解質基板22内に取り込まれる。そして、イオン化した酸素が固体電解質基板22を伝導し、該固体電解質基板22と陽電極32aとの界面にて、該イオン化した酸素の電荷が奪われて酸素分子に戻され、気体出口孔26を介して酸素として排出される。即ち、陰電極34aと陽電極32aと間で酸素のポンピングが行われ、結果的にセンサ素子20に電流が流れる。

【0033】

図4に示す曲線aのようにセンサ素子20へ印加する電圧を0～V1に増加させると、陰電極34aから陽電極32aへの酸素のポンピング量が増大する。この間に気体拡散部34cを介して導入され、また、気体出口孔26を介して排出される酸素量は比較的少ないため、図中の曲線aに示すように印加電圧の増加に

に伴い、酸素のポンピング量が増え電流量が増大する。

【0034】

センサ素子 20 に印加する電圧を $V_1 \sim V_2$ に増加させた際に、白金多孔質である気体拡散部 34 c を介して拡散導入される酸素量が制限され、酸素量が一定 (I_{L1}) となる。即ち、白金多孔質である気体拡散部 34 c を介して拡散導入される酸素量が制限されるため、センサ素子 20 に印加する電圧を $V_1 \sim V_2$ に増加させても、センサ素子 20 に流れる電流は一定電流値 I_{L1} になる。ここで、曲線 b は、測定雰囲気中の酸素濃度が低い場合を示している。酸素濃度が低い際には、曲線 a よりも低い電流値 I_{L2} にて電流が一定になる。他方、曲線 c は、測定雰囲気中の酸素濃度が上記曲線 a よりも高い場合を示している。酸素濃度が高いと、該一定電流値 I_{L1} よりも高い電流値 I_{L3} にて電流が一定になる。これら一定となった際の電流値の違い（差分）により、平面型限界電流式センサ 10 を用いて酸素濃度を測定する。

【0035】

ここで、素子抵抗が高い素子においては、曲線 a、b、c 時の気体拡散部 34 c では電圧を $V_1 \sim V_2$ に増加させても、導入される酸素量が気体拡散部 34 c によって制限させる酸素量まで達しないため一定とならない。そのため、気体導入部の拡散流速を絞って（単孔を小さくする、多孔質の気孔率を下げる）、制限する酸素量を小さくする必要がある。よって、図 4 中で曲線 a'、曲線 b' 及び曲線 c' は、 V/I 、即ち、素子抵抗が高く、気体導入部における酸素の拡散量を絞った平面型限界電流式センサによる電圧-電流の特性を示している。ここで、曲線 a' は、上記曲線 a を得た際の酸素濃度を測定した際の値を示し、同様に、曲線 b' は、上記曲線 b を得た際の酸素濃度（低濃度）を測定した際の値を示し、曲線 c' は、上記曲線 c を得た際の酸素濃度（高濃度）を測定した際の値を示す。ここで、素子抵抗の高い平面型限界電流式センサによる、各酸素濃度に応じた一定電流値 I_{L1}' と一定電流値 I_{L2}' 、 I_{L3}' との差分は、上記素子抵抗の低い平面型限界電流式センサによる、各酸素濃度に応じた一定電流値 I_{L1} 、 I_{L2} 、 I_{L3} の差分と比較して小さくなる。このため、素子抵抗が大きくなると測定精度が低下する。

【0036】

従って、第1実施形態の平面型限界電流式センサ10では、図1、図2(A)及び図2(B)に示すように該陰電極34aと陽電極32aとの面積比を2:1に形成してある。これにより、図12(B)及び図12(C)を参照して上述した従来技術の陰電極132と陽電極134とを同じ面積に形成した平面型限界電流式センサと比較して、素子抵抗を後述するように74%まで下げ、測定精度を向上させてある。

【0037】

第1実施形態の酸素センサとして用いられる平面型限界電流式センサ10では、陰電極34a-陽電極32a間に0.7Vの電圧が印加されるため、上述した様に陰電極34aと陽電極32aとの面積比を2:1に形成し、素子抵抗を下げている。この陰電極34aと陽電極32aとの面積比を変えて素子抵抗を測定した試験結果について、図5(A)及び図6を参照して説明する。

【0038】

この試験では、図1～図3を参照して上述した第1実施形態の構成の平面型限界電流式センサ10において、陰電極34aと陽電極32aとの面積の和を等しく保ちながら、陰電極34aと陽電極32aとの面積を変えて測定を行った。ここで、各サンプルは、陰電極34a:陽電極32aを6:1、5:1、4:1、3:1、2:1(第1実施形態の平面型限界電流式センサ)、1:1(図12(B)に示す従来技術の平面型限界電流式センサ)、1:2(後述する第2実施形態の平面型限界電流式センサ)、1:3、1:4、1:5、1:6のものを用意した。そして、センサ素子温度が600°になるようにヒータで加熱し、60°Cで60%RHの雰囲気恒温恒湿槽内で、各サンプルの陰電極34a-陽電極32a間に0.7V及び1.8Vの電圧を印加し、その時に流れる電流を測定し、この電流値から素子抵抗を算出した。

【0039】

ここで、0.7Vは、一般的に平面型限界電流式センサを酸素センサとして用いる際に印加する電位である0.2～0.8の代表値として選択した。なお、この0.7Vは、0.2V以上1.1V未満の電位を代表しているものとする。

他方、1.8Vは、一般的に平面型限界電流式センサを湿度センサとして用いる際に印加する電位である1.1～2.5の代表値として選択した。

【0040】

ここで、図5(A)は、上記各サンプルに0.7Vを印加した際の電流値及び該電流値から算出した素子抵抗を示している。そして、図6は、図5(A)中の値をグラフにして示したものである。

【0041】

陰電極の面積と陽電極の面積とを2:1～5:1の範囲にした際には、素子抵抗が8.18～7.52K Ω となり、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合(1:1:素子抵抗8.70K Ω)と比較して、素子抵抗を94%～86%まで低下させることができる。また、反対に、陰電極の面積と陽電極の面積とを1:2～1:5の範囲にした際に、素子抵抗が6.40～6.31K Ω となり、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合(8.70K Ω)と比較して、素子抵抗を74%～73%まで低下させることができる。即ち、酸素センサとして用いる0.7Vを印加した際には、陰電極の面積と陽電極の面積とを1:2～1:5の範囲にした際に、素子抵抗を大幅に低下させ得ることが判明し、特に1:3～1:4の範囲で素子抵抗が5.83～5.38K Ω となり、最小にし得ることが分かった。

【0042】

この実験を行う前には、本発明者は、陰電極34aを陽電極32aよりも大きく、或いは、小さくすることで素子抵抗を低減できることを予想したが、上記試験結果から陰電極34aを陽電極32aよりも大きくした際にも、反対に小さくした際にも素子抵抗を低減できることが判明した。この理由としては、陽電極32a及び陰電極34aの酸素ポンピングは、1つのパラメータではなく複数のパラメータによって律速されていると考えられる。上記試験結果から陰電極34aと陽電極32aとの大きさを変えることで素子抵抗を低減できるが、酸素センサとして用いる際の0.7V程度の相対的に低い電圧を印加する際には、陰電極34aに対して陽電極32aを大きくした方が、大幅に素子抵抗を低減できることが判明した。

【0043】

一方、図5（B）は、上記各サンプルに1.8Vを印加した際の電流値及び該電流値から算出した素子抵抗を示している。そして、図7は、図5（B）中の値をグラフにして示したものである。

【0044】

陰電極の面積と陽電極の面積とを2:1～5:1の範囲にした際には、素子抵抗が5.70～4.46K Ω となり、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合（1:1、素子抵抗7.03K Ω ）と比較して、素子抵抗を81%～63%まで低下させることができる。また、反対に、陰電極の面積と陽電極の面積とを1:2～1:5の範囲にした際に、素子抵抗が6.34～5.76K Ω となり、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合と比較して、素子抵抗を90%～82%まで低下させることができる。即ち、湿度センサとして用いる1.8Vを印加した際には、陰電極の面積と陽電極の面積とを2:1～5:1の範囲にした際に、素子抵抗を大幅に低下させ得ることが判明し、特に3:1～4:1の範囲で素子抵抗が3.90～3.86K Ω となり、最小にし得ることが分かった。なお、この1.8V印加時の特性は、図5（A）及び図6を参照して上述した0.7Vを印加した際の逆特性になった。

【0045】

引き続き、第1実施形態の平面型限界電流式センサの製造方法について説明する。ここでは、まず、図8を参照してセンサ素子20の製造工程について述べる。

まず、酸化イットリウムが添加された酸化ジルコニウムを主成分とする材料により固体電解質基板22を形成するための固体電解質グリーンシート22 α （（A）参照）、及び、固体電解質基板24を形成するための固体電解質グリーンシート24 α （（B）参照）を形成する。該固体電解質グリーンシート24 α には、焼成後に気体出口孔26となる通孔26を形成しておく。

【0046】

次に、（C）に示すように固体電解質グリーンシート22 α の表面に、焼成後に陰電極34a及び陽電極32aとなる白金ペースト34 α 、32 α を印刷する

。その後、(D)に示すように該固体電解質グリーンシート22 α の端部に白金線36、38を乗せ、焼成後に接続電極34f、32fとなる白金ペースト34 α 、32 α と白金線36、38とを接触させておく。

【0047】

その後、(D)に示す該白金ペーストの印刷された固体電解質グリーンシート22 α の表面に、(B)に示す上記固体電解質グリーンシート24 α を積層してから((E)参照)、積層した固体電解質グリーンシート22 α 、24 α を1500°Cで一体焼成する。上記工程によりセンサ素子20が完成する。

【0048】

引き続き、図9を参照してセラミックヒータ40の製造方法について説明する。

アルミナ粉末を主成分とする材料によって、焼成後にアルミナ板42、44となる板状のアルミナグリーンシート42 α 、44 α を形成する(図9の(A)、(B)参照)。そして、(C)に示すように形成したアルミナグリーンシート42 α の表面に、焼成後にヒータ電極46a、46b、46cとなる白金ペースト46 α を印刷する。その後、(D)に示すように該アルミナグリーンシート42 α の端部に白金線56、58を乗せ、焼成後にヒータ接続電極46e、46fとなる白金ペースト46 α と白金線56、58とを接触させておく。

【0049】

その後、(D)に示す該白金ペーストの印刷されたアルミナグリーンシート42 α の表面に、(B)に示す上記アルミナグリーンシート44 α を積層してから((E)参照)、積層したアルミナグリーンシート42 α 、44 α を1500°Cで一体焼成する。上記工程によりセラミックヒータ40が完成する。

【0050】

最後に、上記工程により製造したセンサ素子20とセラミックヒータ40との間に封止ガラスを付与し、約800°Cに加熱する。この加熱により、センサ素子20とセラミックヒータ40とが接合され、平面型限界電流式センサ10が完成する。

【0051】

引き続き本発明の第2実施形態に係る平面型限界電流式センサ10について、図10を参照して説明する。

この第2実施形態の平面型限界電流式センサは、図1を参照して上述した第1実施形態の平面型限界電流式センサと同様にして構成されている。但し、酸素濃度測定のために用いられるため、0.7Vの印加される第1実施形態の平面型限界電流式センサは、陰電極34aと陽電極32aとの面積比が1:2に設定されていたが、1.8Vが印加され湿度センサとして用いられる第2実施形態の平面型限界電流式センサは、陰電極34aと陽電極32aとの面積比が2:1に設定されている。このため、図5(B)を参照して上述したように図12(B)に示す陰電極と陽電極との面積が等しい従来技術の平面型限界電流式センサと比較し、素子抵抗を81%まで低減でき、測定精度が向上している。

【0052】

引き続き、本発明の第3実施形態に係るセンサについて、図11を参照して説明する。上述した第1、第2実施形態の平面型限界電流式センサは、酸素濃度を検出したが、第3実施形態のセンサは、含酸素ガス成分濃度、例えば、NO_x濃度を検出する。ここで、図11(A)は、本発明の第3実施形態に係るセンサを長手方向に切断した断面図、図11(B)は、第1測定室部分の平面図、図11(C)は、第1測定室の要部拡大断面図、図11(D)は、第2測定室の平面投影図である。

【0053】

センサは、固体電解質層と該層を挟んで設けられた電極66a(正極)、66b(負極)を備えた第1酸素イオンポンプセル66の層、固体電解質層と該層を挟んで設けられた酸素分圧検知電極67a、67bを備えた酸素濃度測定セル67の層、固体電解質の層、及び固体電解質層と該層の一面において、第2測定室64内と第2測定室64外に絶縁層71-3に覆われて設けられた酸素イオンポンプ電極68a、68bを備えた第2酸素イオンポンプセル68の層の順に積層されてなる。第1酸素イオンポンプセル66の層と酸素濃度測定セル67の層の間には、図中左右側の絶縁層及び上下側の固体電解質層によって第1測定室62が画成され、同様に第2酸素イオンポンプセル68の層の上部には第2測定室6

4 が画成されている。さらに、第 1 測定室 6 2 には拡散抵抗を介して被測定ガスを導入するための第 1 拡散孔 6 1 と第 2 拡散孔 6 3 の開口が離間して設けられている。第 2 拡散孔 6 3 は、酸素濃度測定セル 6 7 の層及び固体電解質の層を貫通して第 1、第 2 測定室 6 2, 6 4 を連通し、少なくとも NO_x と O_2 とを含むガスを第 1 測定室 6 2 から拡散抵抗を介して第 2 測定室 6 4 へ送る。

【0054】

なお、各固体電解質の層間には、それぞれアルミナからなる絶縁層が設けられ、不図示であるが、検出器を加熱する加熱ヒータ層は、検出器全体を積層方向に挟むように所定の間隔を確保しつつ、セメント層を介して接着されている。各電極は層間に形成されたリード線を介して、電源等の検出器外部に接続する。例えば、図 11 (D) を参照して、第 2 酸素イオンポンプセル 6 8 の電極 6 8 a, 6 8 b は、リード 6 8 c, 6 8 d に電氣的接続している。

【0055】

なお、該図 11 (D) に示すように酸素イオンポンプ電極 6 8 a, 6 8 b の面積は、倍以上異ならしめてある。このため、第 1、第 2 実施形態の平面型限界電流式センサと同様に、酸素イオンポンプ 6 8 の素子抵抗を低減し、測定精度が向上している。

【0056】

また、このセンサの特徴の一つは、第 1 測定室 6 2 と第 2 測定室 6 4 が上下方向に互いに概ね重なり合って配置されていることである。また、第 1 拡散孔 6 1 は、検出器の先端側でなく検出器の両側にあり、第 2 拡散孔 6 3 には多孔質材料が充填され、全ての固体電解質層間に絶縁膜がそれぞれ配置されており、各セルの電極は互いに絶縁されている点である。なお、第 2 測定室 6 4 は空間を形成するが多孔質材料を充填してもよい。

【0057】

引き続き、図 11 に示した NO_x ガスセンサによる排気ガス中の NO_x 濃度測定について説明する。

(a) 排気ガスが第 1 拡散孔 6 1 を通って第 1 測定室 6 2 に流入する。

(b) 第 1 酸素イオンポンプセル 6 6 により、第 1 測定室 6 2 に流入した排気ガ

ス中の酸素を、 NO_x の一部が分解する($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$)程度にまで外部へ汲み出す。このとき、酸素分圧検知電極 67-a、67-b から出力される信号に基いて、第1酸素イオンポンプセル 66 を駆動して、第2拡散孔 63 の入口近傍の酸素分圧を一定に制御する。

(c) 第1測定室 62 から、第2拡散孔 63 を通って、第2測定室 64 へ、濃度制御された O_2 ガスと NO_x ガスとが流入する。

(d) 第2酸素イオンポンプセル 68 によって、第2測定室 64 内の酸素が汲み出されることにより、第2測定室 64 内の酸素濃度がさらに低下され、電極の触媒作用により第2測定室 64 の NO_x ガスは N_2 と O_2 とに分解される。このとき、第2酸素イオンポンプセル 68 に流れるポンプ電流 I_{p2} の値と NO_x ガス濃度の値には直線的な相関関係があるから、結局 I_{p2} の値を測定することにより NO_x ガス濃度が測定でき、排気ガス中の NO_x ガス濃度を検出できることとなる。このような NO_x ガス濃度検出器によれば、異なる固体電解質層に酸素分圧検知電極と酸素イオンポンプ電極とがそれぞれ設けられていることにより、両電極間にリーク電流が流れなくされる。従って、第1測定室 62 から第2測定室 64 へ流入する残留酸素濃度をより正確に測定できるから、 NO_x が分解されて生じる酸素の濃度に基づき検出される NO_x ガス濃度がより正確に検出されることとなる。

【0058】

このような検出器において、第2酸素イオンポンプセル 68 への印加電圧 V_{p2} を 400 mV 未満にすると、 NO_x ガスの分解量が減少し、分解により発生するポンプ電流 I_{p2} が低下して、 NO_x ガス測定精度が低下する傾向がある。また、 V_{p2} を 500 mV 超とすると、第2酸素イオンポンプセル 68 の電極上で H_2O の解離分解が始まり、解離により発生する O_2 によりポンプ電流 I_{p2} が上昇し、 NO_x ガス測定精度が低下する傾向がある。従って、第2酸素イオンポンプセル 68 への印加電圧 V_{p2} を 400~500 mV とすることが好ましい。さらに好ましくは 420~480 mV、特に 430~470 mV、450 mV 周辺が好ましい。なお、明細書中の数値範囲の記載はその上下限のみならず任意の中間値の値も含むものである。

【0059】

好ましくは、本実施形態に係る測定方法は、第1酸素イオンポンプセル、酸素濃度測定セル、第2酸素イオンポンプセルがいずれも異なる固体電解質層に設けられている検出器において用いられる。さらに好ましくは、これらのセルにそれぞれ設けられた電極間のリーク電流防止のために、これらのセル間にアルミナ等からなる絶縁層を積層する。また、酸素濃度測定セルの温度を一定に維持し、第1及び第2測定室の温度を高めるために、好ましくは加熱ヒータ層を設ける。

【0060】

固体電解質としては、ジルコニアとイットリアの固溶体、ジルコニアとカルシアの固溶体などを用いる。薄板状にされた固体電解質層の両面にスクリーン印刷及び焼結などの方法によって形成される多孔質の電極としては、触媒作用を有する白金やロジウム、或いはこれらの合金、例えば白金合金、ロジウム合金などを使用することが好ましい。第1、第2拡散孔（ガス拡散手段、ガス拡散通路）としては、多孔質のセラミックスを用いることが好ましく、例えば多孔質アルミナセラミックスなどである。加熱ヒータの発熱部をセラミックスと白金又は白金合金の複合材料から形成し、リード部を白金又は白金合金とすることが好ましい。

【0061】

なお、COガスセンサ、HCガスセンサにも第3実施形態のNO_xセンサを応用可能であり、NO_x濃度測定の場合と同様に、H₂Oの影響が低減され対象ガス濃度が精密に測定できることとなる。その他の好ましい特徴は、本出願人による特願平8-160812号に記載されている通りである。必要に応じこの出願を参照し本願に繰り込むことができるものとする。

【0062】

上述した実施形態では、本発明の構成を、酸素センサ、NO_xセンサに用いる例を挙げたが、H₂O、CO₂、HC等の測定用センサにも好適に用いることができる。

【0063】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、陰電極と陽電極との面積を異ならしめること

で、素子抵抗を下げ、測定精度を高めることができる。ここで、従来と同じ測定精度を小型の平面型限界電流式センサで達成できるため、平面型限界電流式センサを小型化し、また、これによりヒータの消費電力を軽減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 実施形態に係る平面型限界電流式センサの表面側の外観を示す斜視図である。

【図 2】

図 2 (A) は、図 1 に示す平面型限界電流式センサの A-A 断面図であり、図 2 (B) は、図 1 の平面型限界電流式センサの D 矢視図である。

【図 3】

本発明の第 1 実施形態に係る平面型限界電流式センサの裏面側の外観を示す斜視図である。

【図 4】

第 1 実施形態の平面型限界電流式センサの電圧－電流特性のグラフである。

【図 5】

図 5 (A) は、陰電極－陽電極の面積比を変えた試験用の各平面型限界電流式センサに対して 0.7 V を印加した際の素子抵抗を示す図表であり、図 5 (B) は、試験用の各平面型限界電流式センサに対して 1.8 V を印加した際の素子抵抗を示す図表である。

【図 6】

図 5 (A) に示す図表の内容を表すグラフである。

【図 7】

図 5 (B) に示す図表の内容を表すグラフである。

【図 8】

平面型限界電流式センサのセンサ素子の製造工程図である。

【図 9】

平面型限界電流式センサのセラミックヒータの製造工程図である。

【図 10】

本発明の第2実施形態に係る平面型限界電流式センサの表面側の外観を示す斜視図である。

【図11】

図11(A)は、本発明の第3実施形態に係るセンサを長手方向に切断した断面図、図11(B)は、第1測定室部分の平面図、図11(C)は、第1測定室の要部拡大断面図、図11(D)は、第2測定室の平面投影図である。

【図12】

図12(A)は、従来技術の限界電流式センサの断面図であり、図12(B)は、従来技術の平面型限界電流式センサの断面図であり、図12(C)は、従来技術の平面型限界電流式センサの側面図である。

【符号の説明】

- 10 平面型限界電流式センサ
- 20 センサ素子
- 22 固体電解質基板
- 24 固体電解質基板
- 26 気体出口孔
- 32a 陽電極
- 34a 陰電極
- 34c 気体拡散部
- 40 セラミックヒータ

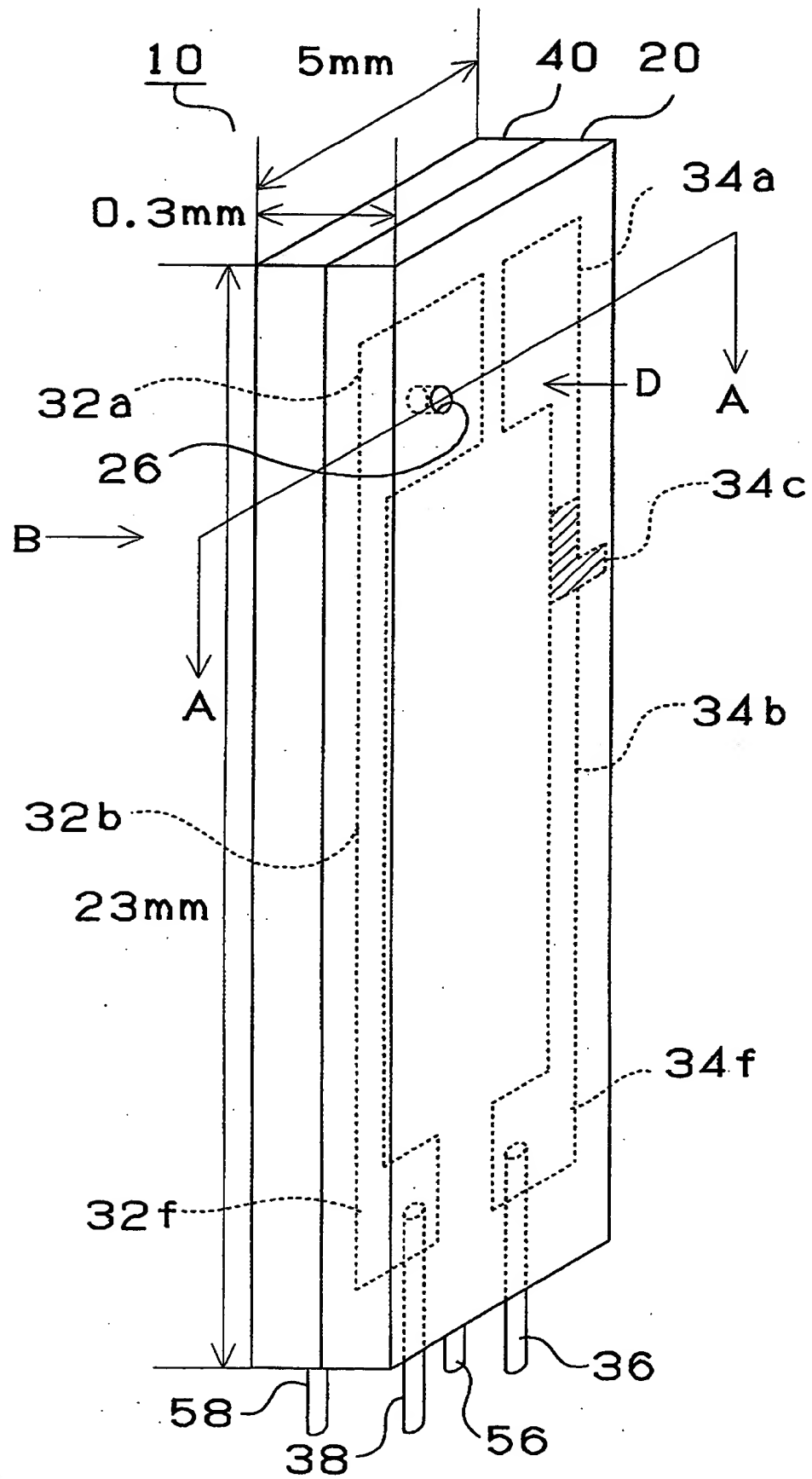
特平 10-153612

【書類名】

図面

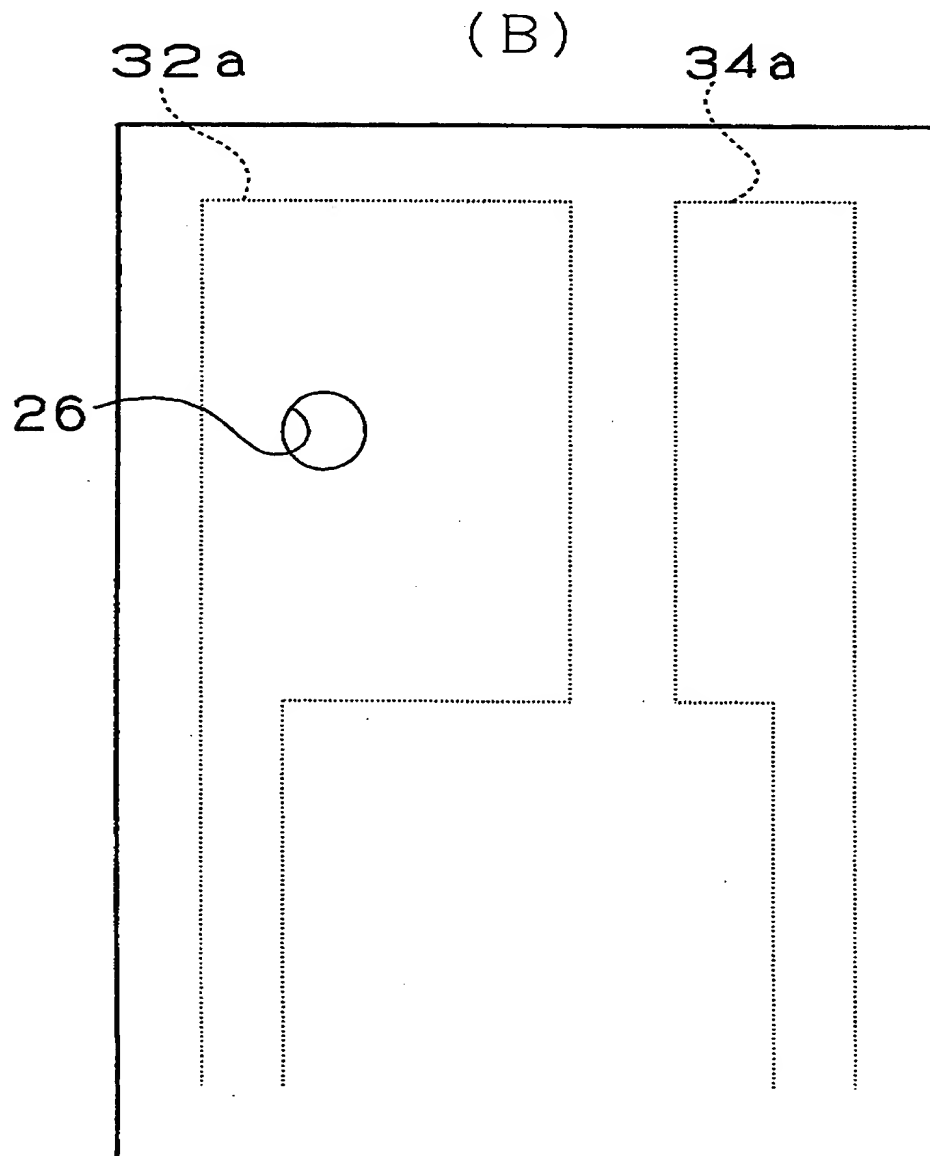
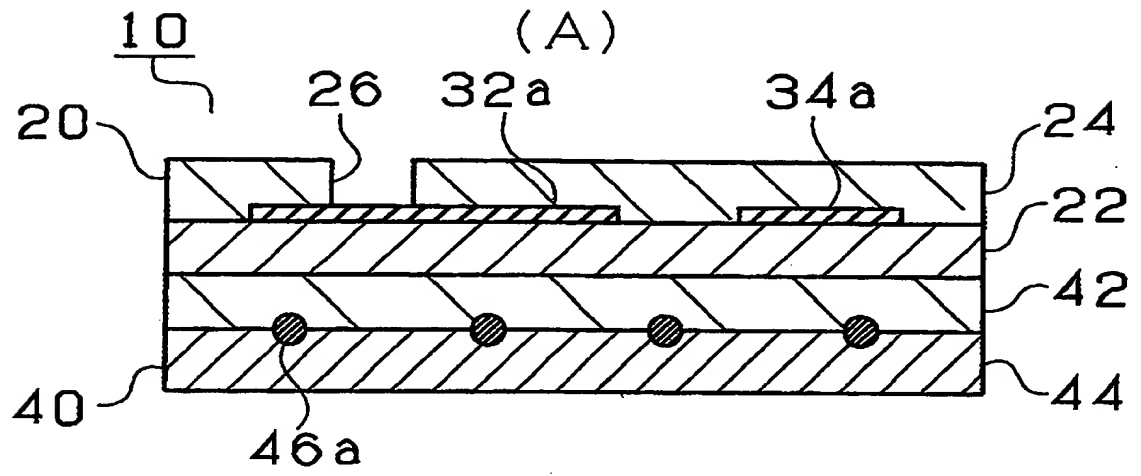
特平 10-153612

【図 1】



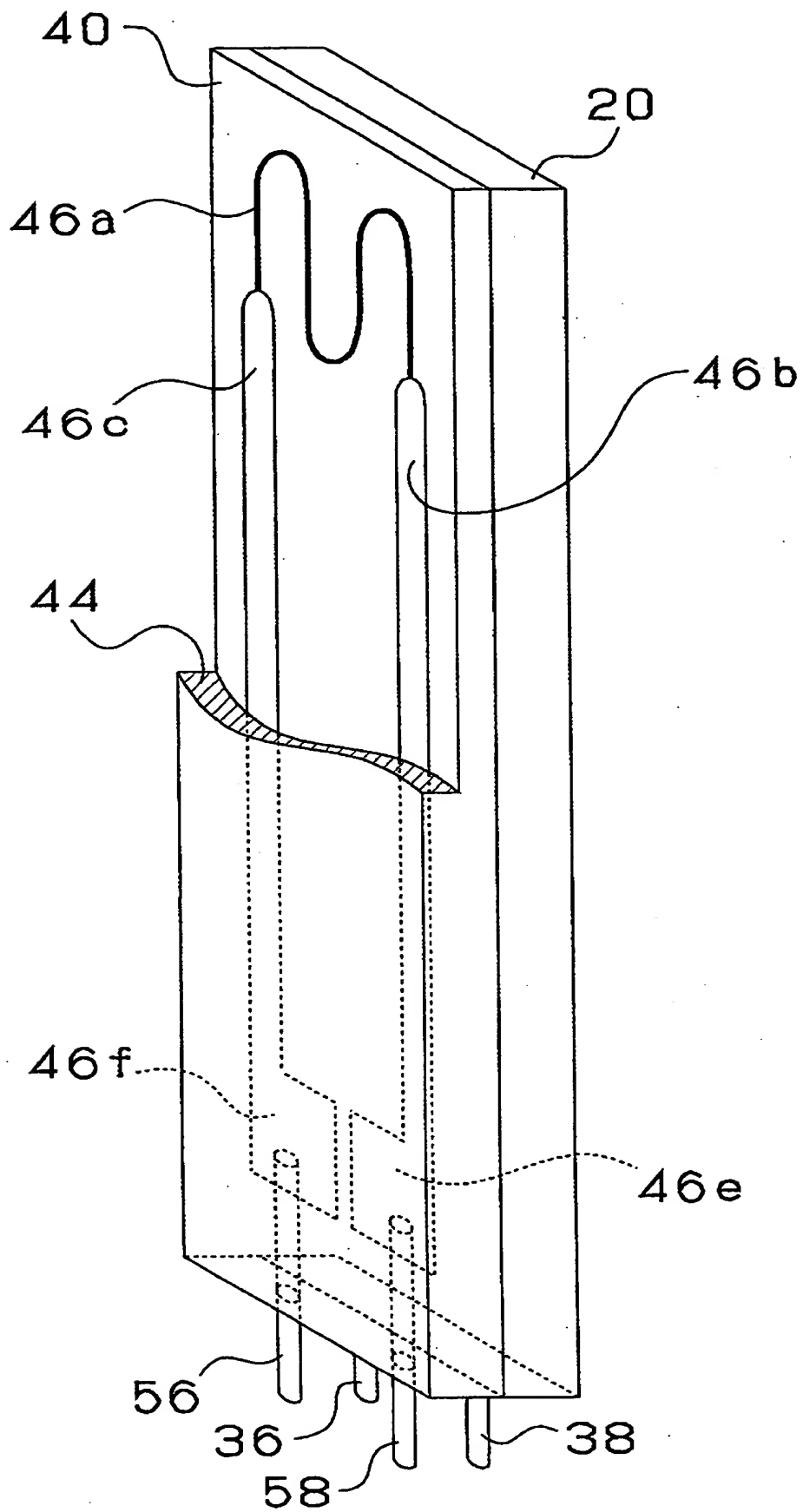
特平10-153612

【図2】

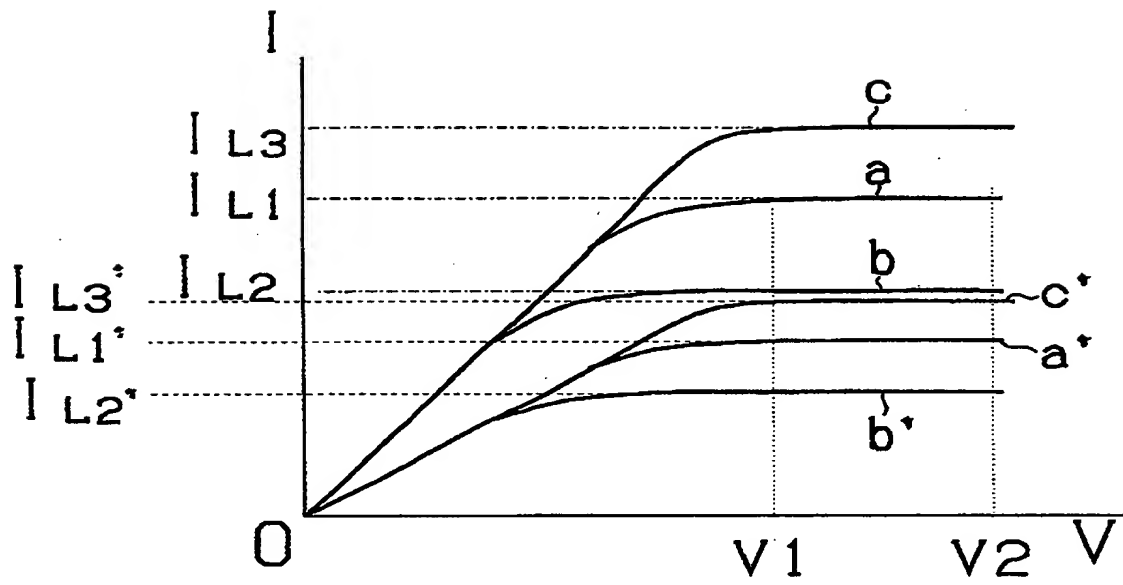


特平 10-153612

【図3】



【図4】



【図 5】

(A)

0. 7V 印加時

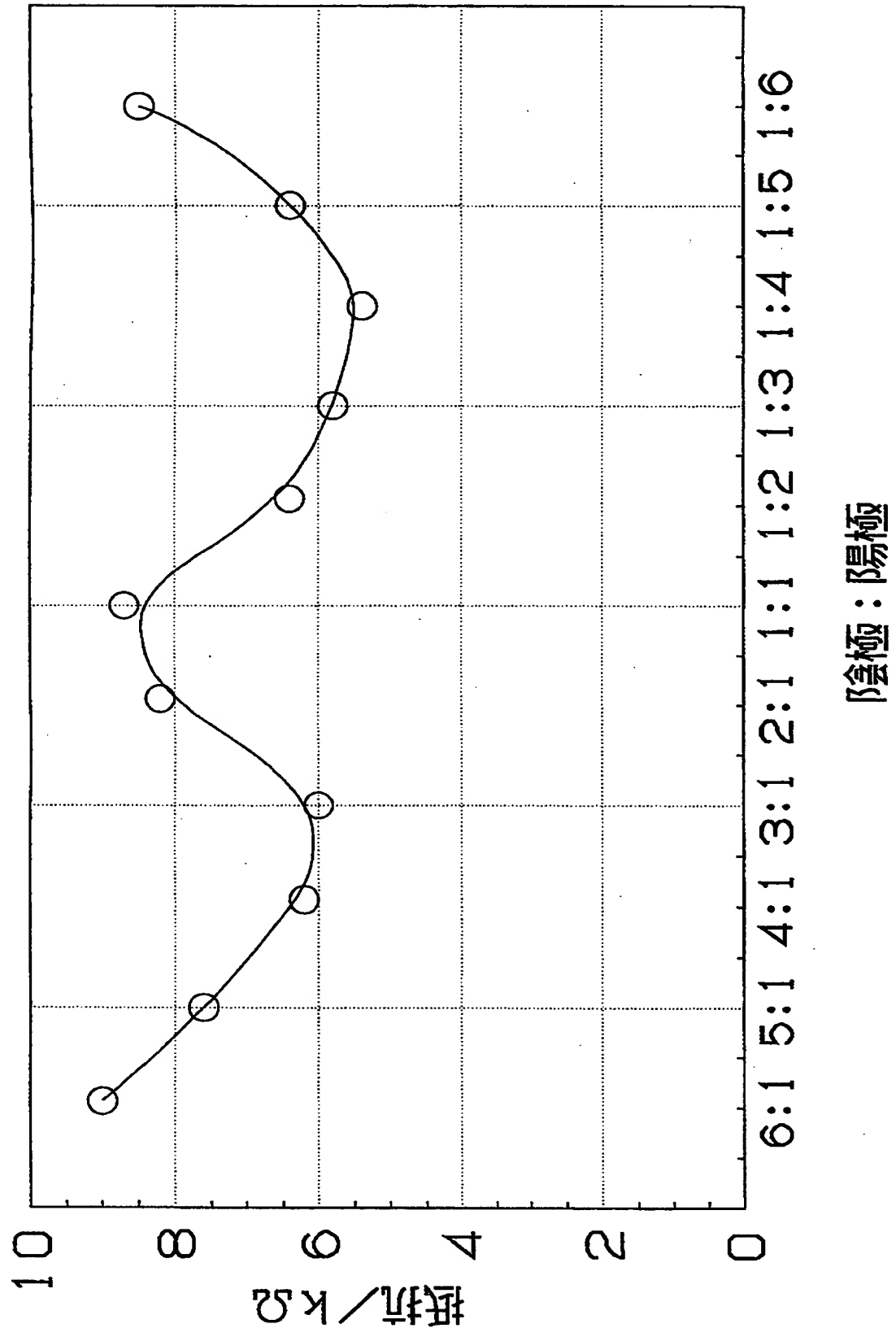
陰極:陽極	6:1	5:1	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
電流(μA)	78.4	93.11	114.1	116.7	85.6	80.4	109.4	120.1	130.1	111.0	82.3
素子抵抗($k\Omega$)	8.93	7.52	6.13	6.00	8.18	8.70	6.40	5.83	5.38	6.31	8.51

(B)

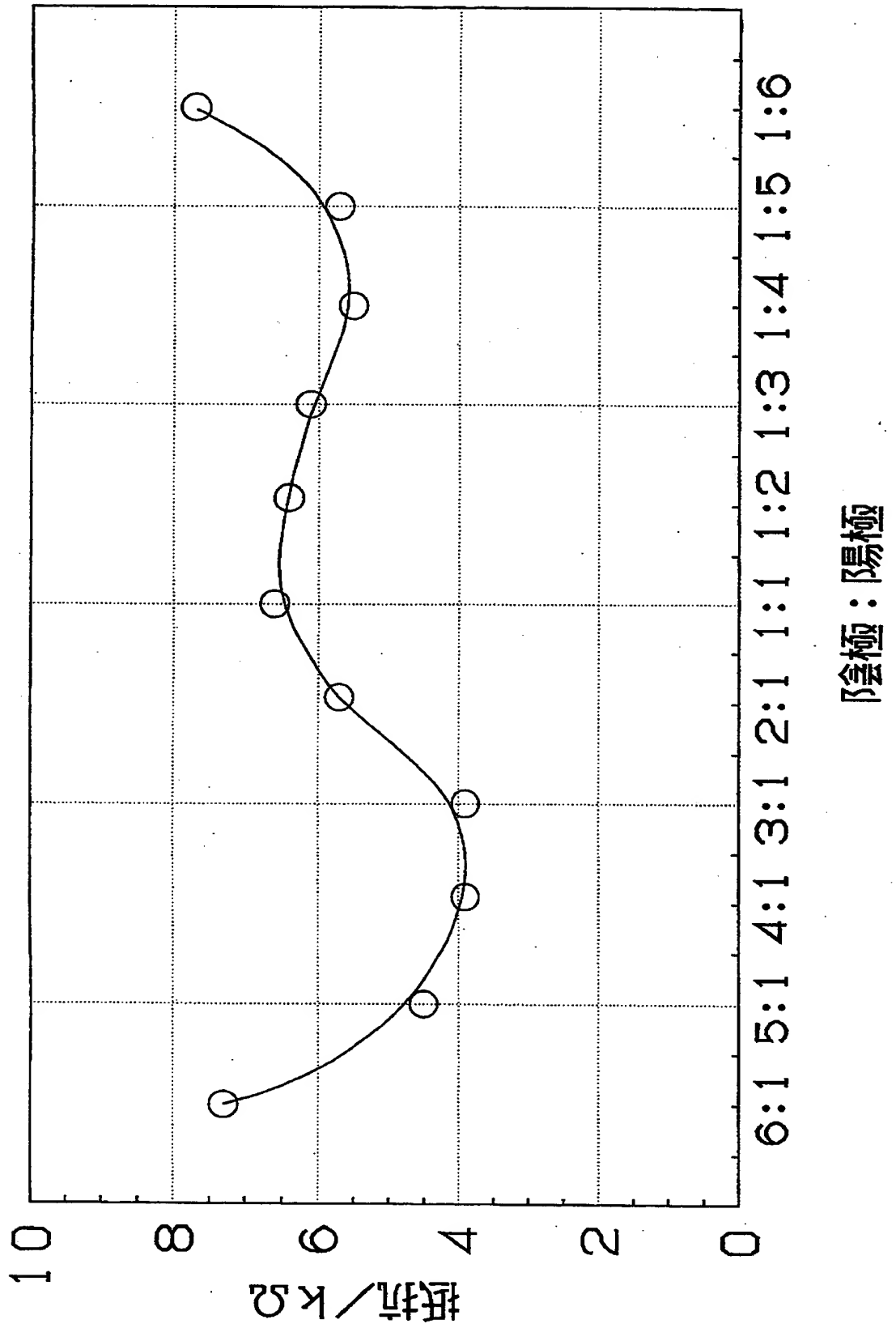
1. 8V 印加時

陰極:陽極	6:1	5:1	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
電流(μA)	264.4	403.7	466.7	461.3	315.4	255.8	283.9	297.5	331.4	312.4	232.6
素子抵抗($k\Omega$)	7.31	4.46	3.86	3.90	5.70	7.03	6.34	6.05	5.43	5.76	7.74

【図 6】



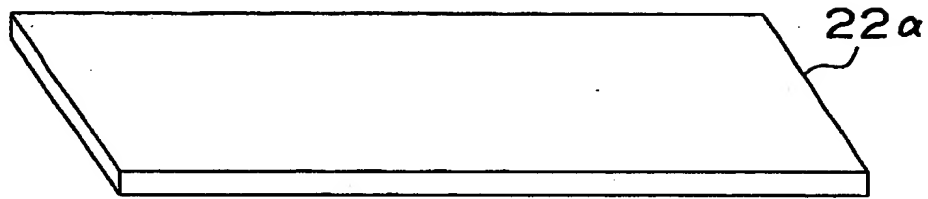
【図 7】



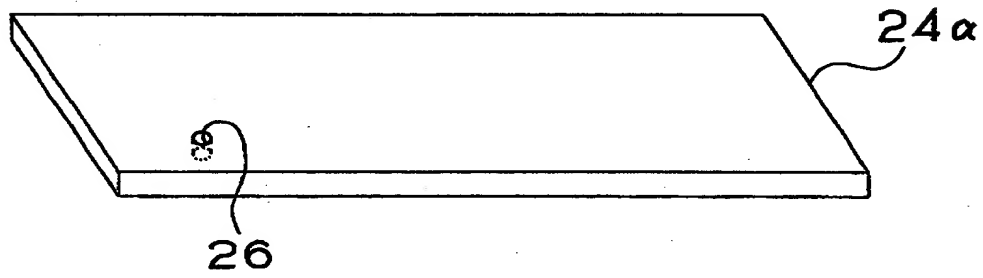
特平 10-153612

【図8】

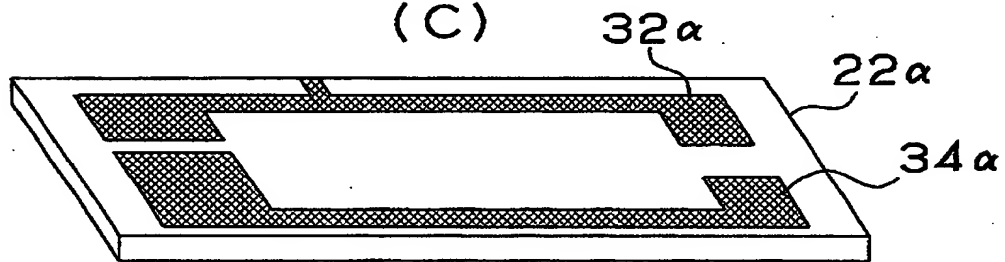
(A)



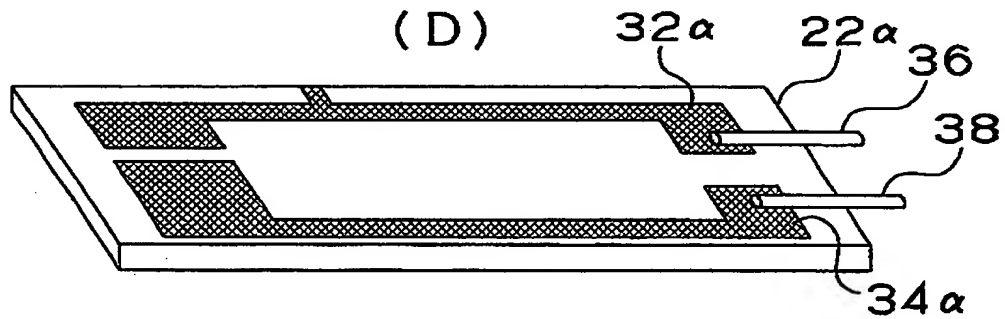
(B)



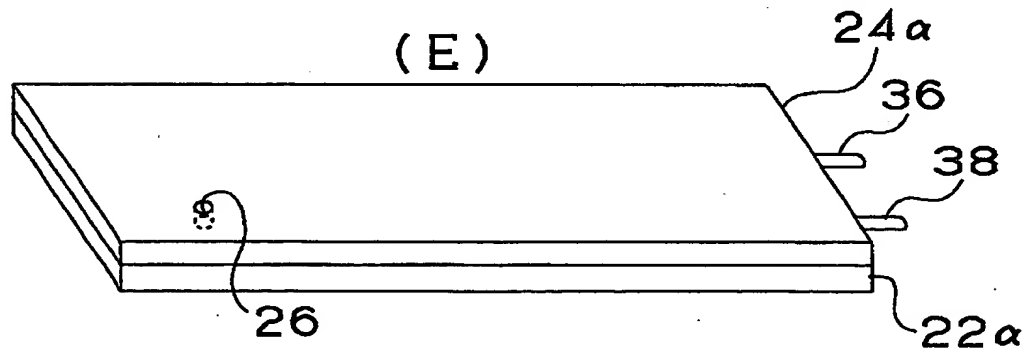
(C)



(D)



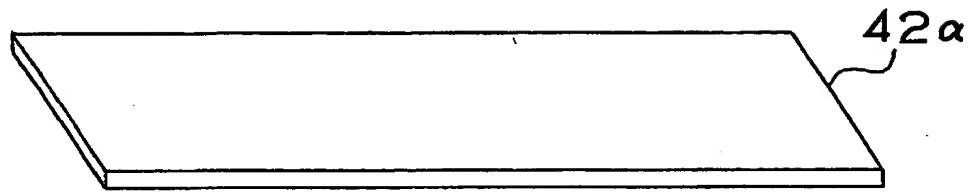
(E)



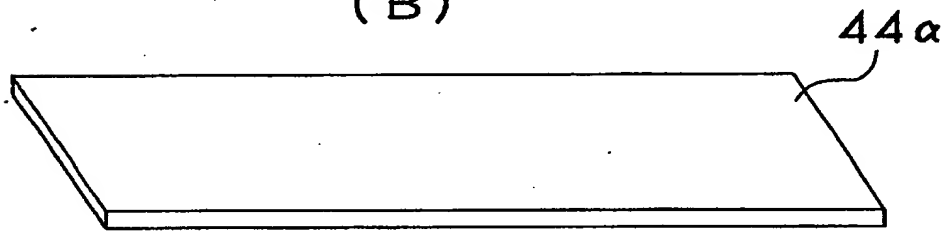
特平10-153612

【図9】

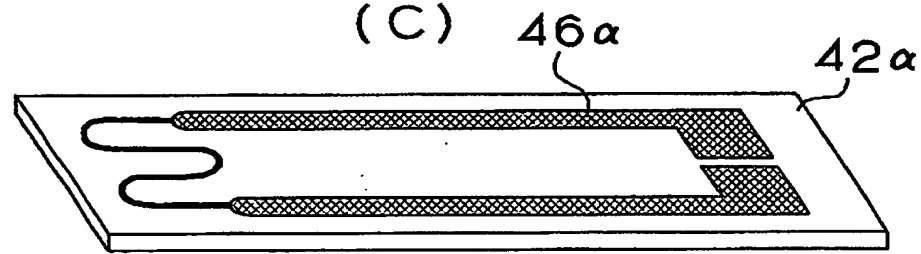
(A)



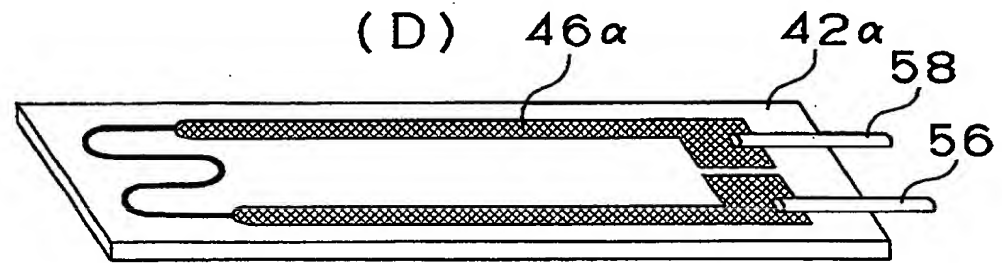
(B)



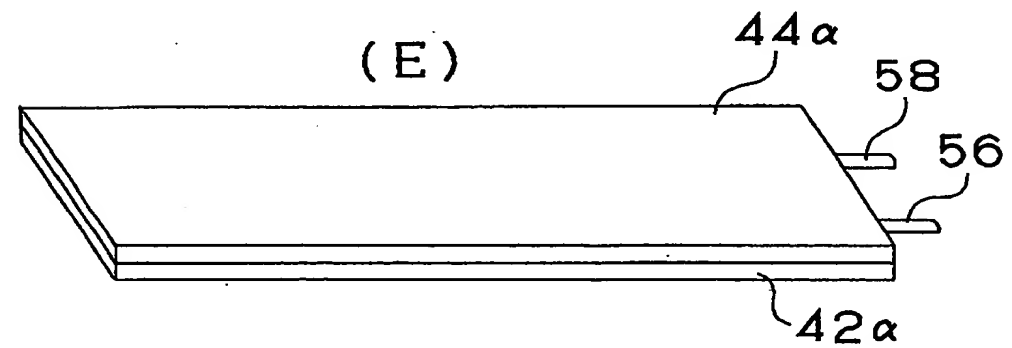
(C)



(D)

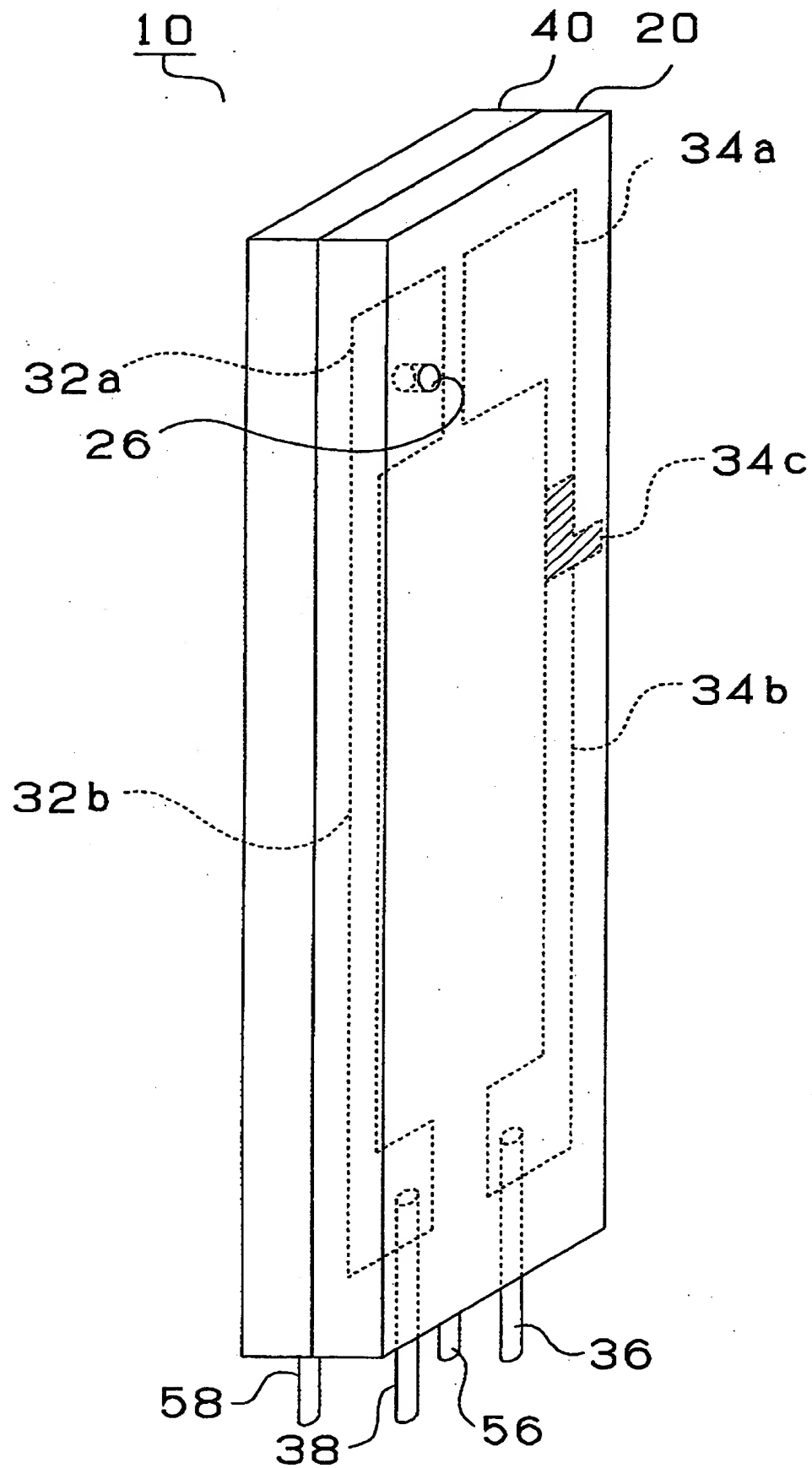


(E)



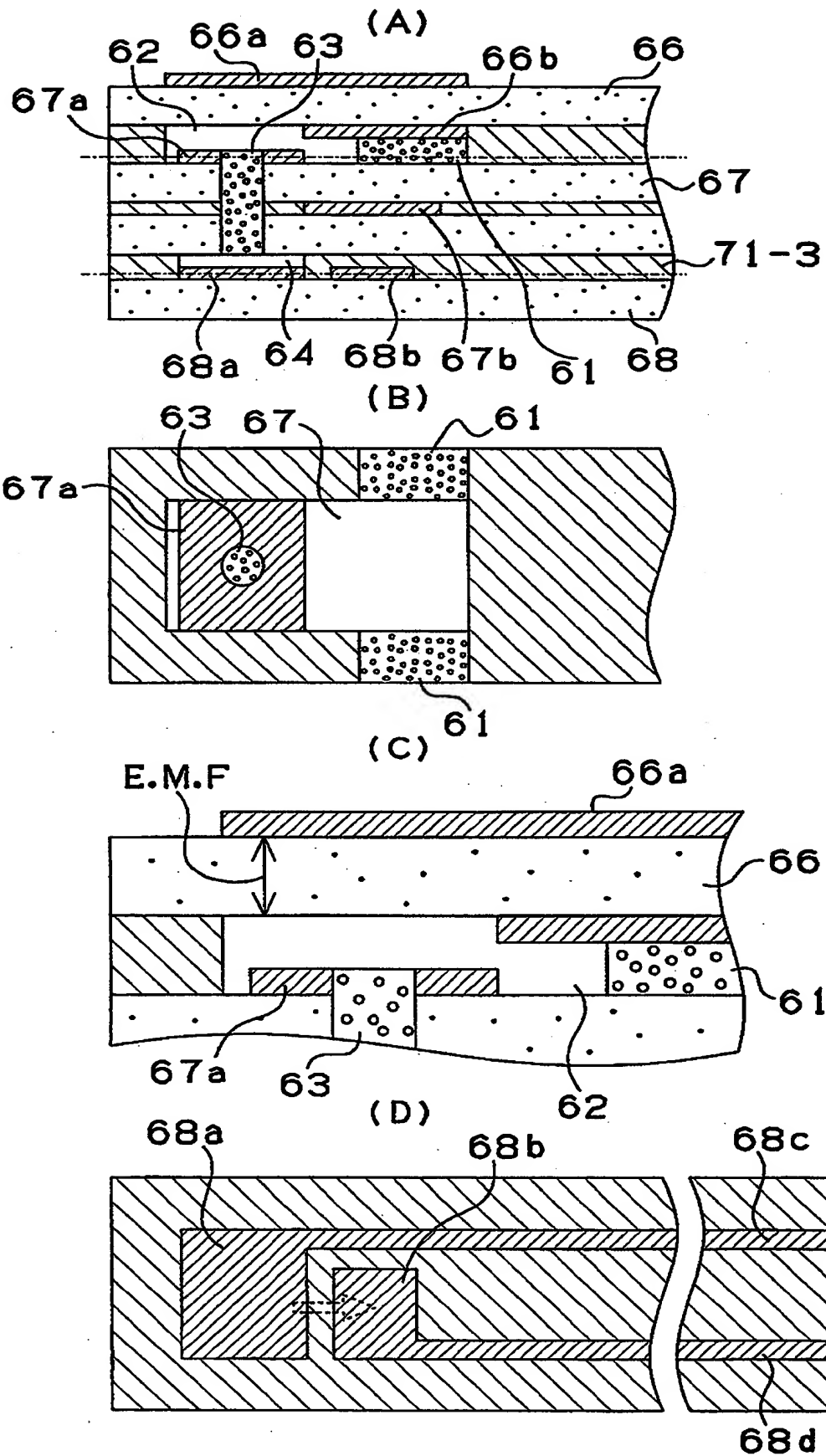
特平10-153612

【図10】

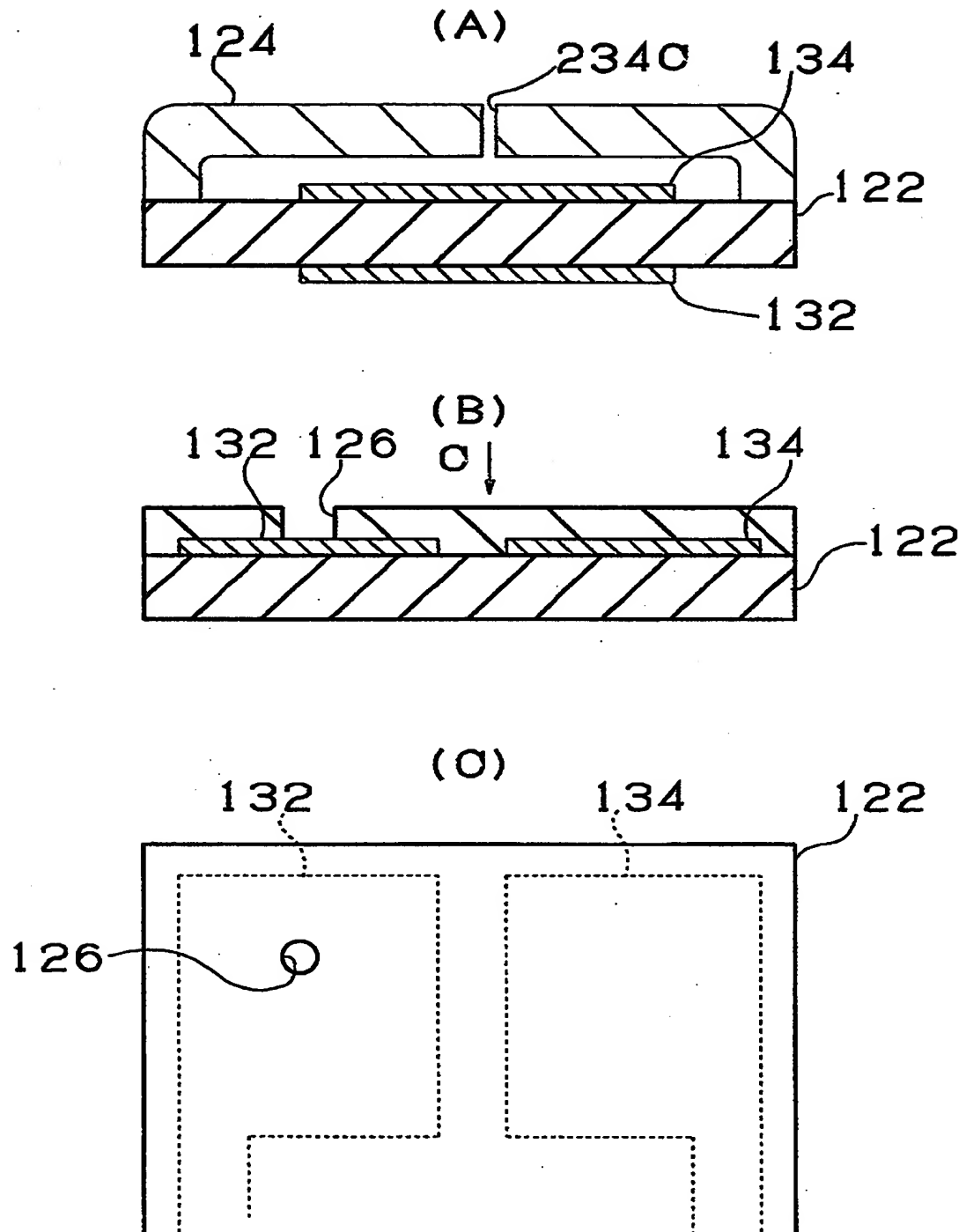


特平 10-153612

【図 11】



【図12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 測定精度を向上させた平面型限界電流式センサを提供する。

【解決手段】 固体電解質基板 22 の同一面上に陰電極 34 a と陽電極 32 a とを配設し、陰電極－陽電極間に 0.8 V の電位を印加して酸素濃度を測定する平面型限界電流式センサ 10 において、陰電極 34 a と陽電極 32 a との面積比を 1 : 2 に設定することで、陰電極と陽電極との面積を等しくした場合と比較して、素子抵抗を 74 % まで低下させることができる。このため、平面型限界電流式センサの測定精度を向上させることが可能となる。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 14 番 18 号

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100095795

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区上前津 2 丁目 1 番 27 号 堀井
ビル 4 階 加藤田下特許事務所

【氏名又は名称】 田下 明人

【代理人】 申請人

【識別番号】 100098567

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区上前津 2 丁目 1 番 27 号 堀井
ビル 4 階 加藤田下特許事務所

【氏名又は名称】 加藤 壯祐

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
氏 名	日本特殊陶業株式会社